

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of :

Bogdan-Vasile HARBUZARU et al.

Serial No. : Unassigned

Filed : January 16, 2004

For : SOLID CRYSTALLINE IM-9, AND A PROCESS FOR ITS PERPARATION

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

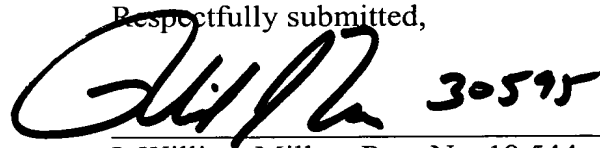
Submitted herewith is a certified copy of each of the below-identified document(s),  
benefit of priority of each of which is claimed under 35 U.S.C. § 119:

COUNTRY	APPLICATION NO.	FILING DATE
FRANCE	0300431	January 16, 2003

Acknowledgment of the receipt of the above document(s) is requested.

No fee is believed to be due in association with this filing, however, the Commissioner is hereby authorized to charge fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 and 1.17 which may be required to facilitate this filing, or credit any overpayment to Deposit Account No. 13-3402.

Respectfully submitted,



I. William Millen, Reg. No. 19,544  
Attorney for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO  
& BRANIGAN, P.C.  
Arlington Courthouse Plaza I  
2200 Clarendon Blvd. Suite 1400  
Arlington, Virginia 22201  
Telephone: (703) 243-6333  
Facsimile: (703) 243-6410

Attorney Docket No.: PET-2112

Date: January 16, 2004

K:\PET\2112\Submission of Priority Documents.doc



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 10 OCT. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerfa  
N° 11354\*02

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 © W / 010801

REMISE DES PIÈCES DATE <b>16 JAN 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0300431</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>16 JAN. 2003</b> PAR L'INPI		<b>1</b> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE  INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE Direction Propriété Industrielle 1 & 4 avenue de Bois Préau 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) IB/BD			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie		<b>2</b> NATURE DE LA DEMANDE <b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/>			
Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/>			
Demande divisionnaire <input type="checkbox"/>			
Demande de brevet initiale N° _____ Date _____ ou demande de certificat d'utilité initiale N° _____ Date _____			
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale <input type="checkbox"/> N° _____ Date _____			
<b>3</b> TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) SOLIDE CRISTALLISE IM-9 ET SON PROCEDE DE PRÉPARATION			
<b>4</b> DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5</b> DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases) <input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique			
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue	1 & 4 avenue de Bois Préau	
	Code postal et ville	92852 RUEIL MALMAISON CEDEX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01 47 52 62 72 N° de télécopie (facultatif) 01 47 52 70 03	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2

**BR2**

REMISE DES PIÈCES DATE <b>16 JAN 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0300431</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	DB 540 @ W / 010801
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		IB/BD	
<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société			
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville	<div style="border: 1px solid black; width: 100px; height: 15px;"></div>	
	Pays		
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformati n)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance <i>(en deux versements)</i>		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention <i>(joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence)</i> : AG <div style="border: 1px solid black; width: 50px; height: 15px;"></div>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Alfred ELMALEH Directeur - Propriété Industrielle		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  C. TRAN	

Domaine technique

La présente invention se rapporte à un nouveau solide cristallisé appelé ci-après IM-9 présentant une nouvelle structure cristalline, au procédé de préparation dudit solide IM-9 ainsi qu'à l'utilisation dudit solide en tant que catalyseur et adsorbant.

Art antérieur

La recherche de nouveaux tamis moléculaires microporeux a conduit au cours des dernières années à la synthèse d'une grande variété de cette classe de produits. Une grande variété d'aluminosilicates à structure zéolithique caractérisés notamment par leur composition chimique, le diamètre des pores qu'ils contiennent, la forme et la géométrie de leur système microporeux a ainsi été développée.

Parmi les zéolithes synthétisées depuis une quarantaine d'années, un certain nombre de solides ont permis de réaliser des progrès significatifs dans les domaines de l'adsorption et de la catalyse. Parmi celles-ci, on peut citer la zéolithe Y (US 3,130,007) et la zéolithe ZSM-5 (US 3,702,886). Le nombre de nouveaux tamis moléculaires, recouvrant les zéolithes, synthétisés chaque année est en progression constante. Pour avoir une description plus complète des différents tamis moléculaires découverts, on peut utilement se référer à l'ouvrage suivant: "Atlas of Zeolites Structure Types", Ch. Baerlocher, W.M. Meier and D.H. Olson, Fifth Revised Edition, 2001, Elsevier. On peut citer la zéolithe NU-87 (US-5,178,748), la zéolithe MCM-22 (US-4,954,325) ou bien encore le gallophosphate (clovélite) de type CLO (US-5,420,279), ou encore les zéolithes ITQ-13 (US-6,471,941), CIT-5 (US-6,043,179), ITQ-21 (WO-02/092511).

Plusieurs des zéolithes précédemment citées ont été synthétisées en milieu fluorure, dans lequel l'agent mobilisateur n'est pas l'ion hydroxyde habituel mais l'ion fluorure, selon un procédé initialement décrit par J.-L. Guth et al. (Proc. Int. Zeol. Conf., Tokyo, 1986, p. 121). Les pH des milieux de synthèses sont typiquement proche de la neutralité. Un des avantages de ces systèmes réactionnels fluorés est de permettre l'obtention de zéolithes purement siliciques contenant moins de défauts que les zéolithes obtenues en milieu OH<sup>-</sup> traditionnel (J.M. Chézeau et al., Zeolites, 1991, 11, 598). Un autre avantage décisif lié à l'utilisation de milieux

réactionnels fluorés est de permettre l'obtention de nouvelles topologies de charpente contenant des doubles cycles à quatre tétraèdres comme c'est le cas des zéolithes ITQ-7, ITQ-13, ITQ-17. De plus, l'utilisation du germanium dans ces milieux de synthèse favorise également l'obtention d'une telle charpente comme dans le cas de la zéolithe ITQ-21.

5

### Description de l'invention

La présente invention se rapporte à un nouveau solide cristallisé, appelé solide cristallisé IM-9, et présentant un diagramme de diffraction de rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau 1. Ce diagramme est donné sur la figure 1. Ce nouveau solide cristallisé IM-9 présente une nouvelle structure cristalline.

Ce diagramme de diffraction est obtenu par analyse radiocristallographique au moyen d'un diffractomètre en utilisant la méthode classique des poudres avec le rayonnement  $K\alpha_1$  du cuivre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). A partir de la position des pics de diffraction représentée par l'angle  $2\theta$ , on calcule, par la relation de Bragg, les équidistances réticulaires  $d_{hkl}$  caractéristiques de l'échantillon. L'estimation de l'erreur de mesure  $\Delta(d_{hkl})$  sur  $d_{hkl}$  se calcule par la relation de Bragg en fonction de l'erreur absolue  $\Delta(2\theta)$  affectée à la mesure de  $2\theta$ . Une erreur absolue  $\Delta(2\theta)$  égale à  $\pm 0,2^\circ$  est communément admise. L'intensité relative  $I_{rel}$  affectée à chaque valeur de  $d_{hkl}$  est mesurée d'après la hauteur du pic de diffraction correspondant. Le diagramme de diffraction des rayons X du solide cristallisé IM-9 selon l'invention comporte, au moins les raies aux valeurs de  $d_{hkl}$  données dans le tableau 1. Dans la colonne des  $d_{hkl}$ , on a indiqué les valeurs moyennes des distances inter-réticulaires en Angströms ( $\text{\AA}$ ). Chacune de ces valeurs doit être affectée de l'erreur de mesure  $\Delta(d_{hkl})$  comprise entre  $\pm 0,2 \text{ \AA}$  et  $\pm 0,008 \text{ \AA}$ .



Tableau 1 : Valeur moyennes des  $d_{hkl}$  et intensités relatives mesurées sur un diagramme de diffraction de rayons X du solide cristallisé IM-9 de l'invention

$d_{hkl}$ (Å)	I/I <sub>0</sub>	2 $\theta$ (degré)
13,74	mf	6,425
12,74	FF	6,933
11,42	ff	7,735
9,36	f	9,442
8,30	m	10,653
6,94	ff	12,745
6,23	ff	14,204
6,06	ff	10,605
5,79	ff	15,291
5,47	ff	16,192
5,11	ff	17,337
4,76	mf	18,627
4,56	ff	19,452
4,52	ff	19,625
4,32	ff	20,541
4,25	f	20,887
4,17	ff	21,291
4,06	f	21,876
3,97	mf	22,377
3,79	f	23,449
3,65	f	24,365
3,57	f	24,917
3,44	f	25,874
3,39	ff	26,262
3,30	ff	26,995
3,19	ff	27,946
3,12	f	28,589
3,07	ff	29,067
2,98	ff	29,956
2,91	ff	30,698
2,84	ff	31,473
2,76	ff	32,413
2,55	ff	35,160
2,49	ff	36,040
2,44	ff	36,798
2,40	ff	37,441
2,38	ff	37,763
2,35	ff	38,266
2,13	ff	42,404

où FF = très fort ; F = fort ; m = moyen ; mf = moyen faible ; f = faible ; ff = très faible.

L'intensité relative  $I/I_0$  est donnée en rapport à une échelle d'intensité relative où il est attribué une valeur de 100 à la raie la plus intense du diagramme de diffraction des rayons X :  $ff < 15$  ;  $15 \leq f < 30$  ;  $30 \leq mf < 50$  ;  $50 \leq m < 65$  ;  $65 \leq F < 85$  ;  $FF \geq 85$ .

- 5 Le diagramme de diffraction du solide cristallisé IM-9 selon l'invention ne présente pas de raies pour la fourchette  $65 \leq F < 85$ .

Le solide cristallisé IM-9 selon l'invention présente une nouvelle structure cristalline de base ou topologie qui est caractérisée par son diagramme de diffraction X donné par la figure 1. La nouvelle structure cristalline du solide cristallisé IM-9 selon l'invention est une structure  
10 tridimensionnelle formée de tétraèdres. Elle comprend notamment des unités de type doubles cycles à quatre tétraèdres mises en évidence par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire de l'élément  $^{19}\text{F}$  (figure 2). Le sommet de chaque tétraèdre est occupé par un atome d'oxygène.

- 15 Ledit solide présente une composition chimique, exprimée sur une base anhydre, en termes de mole d'oxydes, définie par la formule générale suivante :  $\text{XO}_2 : m \text{YO}_2 : p \text{Z}_2\text{O}_3 : q \text{R}_{2/n}\text{O} : s \text{F}$  (I) dans laquelle R représente un ou plusieurs cation(s) de valence n, X représente un ou plusieurs élément(s) tétravalent(s) différent(s) du germanium, Y représente le germanium, Z représente au moins un élément trivalent, F est le  
20 fluor. Dans la formule (I), m, p, q, s représentent respectivement le nombre de mole de  $\text{YO}_2$ ,  $\text{Z}_2\text{O}_3$ ,  $\text{R}_{2/n}\text{O}$  et F.

Avantageusement, le rapport  $\text{Ge}/\text{X}$  de la charpente du solide cristallisé IM-9 selon l'invention est inférieur ou égal à 1. De manière préférée, m est compris entre 0,1 et 0,9 et de manière encore plus préférée, m est compris entre 0,3 et 0,7. Le rapport  $\{(1+m)/p\}$  est supérieur ou  
25 égal à 5 et est de manière préférée supérieur ou égal à 7. La valeur de p est préférentiellement comprise entre 0 et 0,5, très préférentiellement comprise entre 0 et 0,4 et de manière encore plus préférée comprise entre 0,01 et 0,4. Les valeurs de q et s sont avantageusement comprises entre 0,01 et 0,7 et très avantageusement comprises entre 0,1 et 0,5.

Conformément à l'invention, X est préférentiellement choisi parmi le silicium, l'étain et le  
30 titane, et Z est préférentiellement choisi parmi l'aluminium, le bore, le fer, l'indium et le gallium et très préférentiellement Z est l'aluminium. De manière préférée, X est le silicium : le

solide cristallisé IM-9 selon l'invention est alors un métallo-silicate cristallisé présentant un diagramme de diffraction des rayons X identique à celui décrit dans le tableau 1. De manière encore plus préférée, X est le silicium et Z est l'aluminium: le solide cristallisé IM-9 selon l'invention est alors un aluminosilicate cristallisé présentant un diagramme de diffraction des rayons X identique à celui décrit dans le tableau 1.

Dans le cas où le solide cristallisé IM-9 selon l'invention se présente sous sa forme brute de synthèse, c'est-à-dire directement issu de la synthèse et préalablement à toute étape de calcination(s) et/ou d'échange(s) d'ions bien connue de l'Homme du métier, ledit solide IM-9 comporte au moins un cation organique azoté tel que celui décrit ci-après ou ses produits de décomposition, ou encore ses précurseurs. Sous forme brute de synthèse, le (ou les) cation(s) R présent(s) dans la formule (I) est(sont) au moins en partie, et de préférence entièrement, le(s)dit(s) cation(s) organique(s) azoté(s). Selon un mode préféré de l'invention, R est le cation (6R,10S)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane dans le cas où le solide cristallisé IM-6 est sous forme brute de synthèse. Le (6R,10S)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane joue le rôle de structurant organique. Ce structurant utilisé lors de la préparation du solide cristallisé IM-9, telle que décrite plus loin dans la description, compense la charge négative de la charpente. Le structurant peut être éliminé par les voies classiques de l'état de la technique comme des traitements thermiques et/ou chimiques. Selon un autre mode préféré de l'invention, le cation (6R,10S)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane est mélangé à un autre cation, préférentiellement un cation alcalin, par exemple le sodium, dans le cas où le solide cristallisé IM-6 est sous forme brute de synthèse.

Le solide cristallisé IM-9 selon l'invention est zéolithique.

L'invention concerne également un procédé de préparation du solide cristallisé IM-9 dans lequel on fait réagir un mélange aqueux comportant au moins une source d'au moins un oxyde  $XO_2$ , éventuellement au moins une source de l'oxyde  $YO_2$ , éventuellement au moins une source d'au moins un oxyde  $Z_2O_3$ , et éventuellement au moins une source d'un oxyde  $M_{2/w}O$  et au moins un cation organique azoté R, ou un précurseur du cation organique azoté ou un produit de décomposition du cation organique azoté, le mélange présentant généralement la composition molaire suivante :

$(XO_2 + YO_2)/Z_2O_3$  : au moins 5, de préférence au moins 7,

$M_{2/w}O/(XO_2 + YO_2)$  : 0 à 3, de préférence 0 à 1, et de manière très préférée 0,01 à 1

- $H_2O/(XO_2+YO_2)$  : 1 à 50, de préférence 2 à 30,  
 $R/(XO_2+YO_2)$  : 0,1 à 3, de préférence 0,1 à 1,  
 $F/(XO_2+YO_2)$  : 0,1 à 3, de préférence 0,1 à 1,  
 $YO_2/XO_2$  : 0 à 1, de préférence 0,5 à 1,  
 5  $L_aS/XO_2$  : 0 à 0,5, de préférence 0 à 0,3,

où X est un ou plusieurs(s) élément(s) tétravalent(s) différent(s) du germanium, de préférence le silicium, Y est le germanium, Z est un ou plusieurs élément(s) trivalent(s) choisi(s) dans le groupe formé par les éléments suivants : aluminium, fer, bore, indium et gallium, de préférence l'aluminium, M est un cation de valence w pouvant comporter un cation de métal
 10 alcalin et/ou de l'ammonium.  $L_aS$  est un sel, S étant un anion de valence a et L étant un ion de métal alcalin ou ammonium, qui peut être similaire à M, ou un mélange de M et d'un autre ion de métal alcalin ou un ion ammonium nécessaire pour équilibrer l'anion S, S pouvant comporter un radical acide ajouté par exemple sous la forme d'un sel de L ou d'un sel d'aluminium. Le cation M utilisé est de préférence un métal alcalin, notamment du sodium.

15 On peut citer à titre d'exempls pour S des radicaux acides forts tels que du bromure, du chlorure, de l'iodure, du sulfate, du phosphate ou du nitrate, ou des radicaux acides faibles tels que les radicaux acides organiques, par exemple du citrate ou de l'acétate. Bien que le  $L_aS$  ne soit pas essentiel, il peut accélérer la cristallisation du solide IM-9 selon l'invention à partir du

20 le solide IM-9. Dans tous les cas, la réaction se poursuit jusqu'à obtention de la cristallisation. Le fluor peut être introduit sous forme de sels de métaux alcalins ou d'ammonium comme par exemple NaF,  $NH_4F$ ,  $NH_4HF_2$  ou sous forme d'acide fluorhydrique ou encore sous forme de composés hydrolysables pouvant libérer des anions fluorures dans l'eau comme le fluorure de silicium  $SiF_4$  ou les fluorosilicates d'ammonium  $(NH_4)_2SiF_6$  ou de sodium  $Na_2SiF_6$ .

25 Conformément au procédé selon l'invention, R est un structurant organique azoté. Préférentiellement R est le composé organique azoté de type (6R,10S)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane ou un de ses dérivés. Il s'agit préférentiellement d'un sel de (6R,10S)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane tel que par exemple l'halogénure, le sulfate, le nitrate, l'acétate, le silicate ou l'aluminate ou de l'hydroxyde de (6R,10S)-6,10-diméthyl-5-
 30 azoniaspiro[4,5]décane est un hydroxyde.

Le cation M et/ou le structurant organique peu(ven)t être ajouté(s) sous forme d'hydroxydes ou de sels d'acides minéraux à condition que les rapports  $M_{2/w}O/(XO_2+YO_2)$  et  $R/(XO_2+YO_2)$  soient respectés.

La source de l'élément X peut être tout composé comprenant l'élément X et pouvant libérer cet élément en solution aqueuse sous forme réactive. Avantagement, lorsque l'élément X est le silicium, la source de silice peut être l'une quelconque de celles couramment utilisées dans la synthèse des zéolithes, par exemple de la silice solide en poudre, de l'acide silicique, de la silice colloïdale ou de la silice dissoute ou du tétraéthoxysilane (TEOS). Parmi les silices en poudre, on peut utiliser les silices précipitées, notamment celles obtenues par précipitation à partir d'une solution de silicate de métal alcalin, telle que des silices aérosiles, des silices pyrogénées, par exemple du "CAB-O-SIL", et des gels de silice. On peut utiliser des silices colloïdales présentant différentes tailles de particules, par exemple de diamètre équivalent moyen compris entre 10 et 15 nm ou entre 40 et 50 nm telles que celles commercialisées sous les marques déposées telles que "LUDOX". Les silices dissoutes qui peuvent être employées comprennent également les silicates au verre soluble disponibles dans le commerce, contenant 0,5 à 6,0, notamment 2,0 à 4,0 moles de  $SiO_2$  par mole d'oxyde de métal alcalin, des silicates de métaux alcalins "actifs" tels que définis dans le brevet britannique GB-1.193.254, et des silicates obtenus par dissolution de silice dans un hydroxyde de métal alcalin ou un hydroxyde d'ammonium quaternaire, ou encore un mélange de ceux-ci. De manière préférée, la source de silicium est le TEOS.

La source de l'élément Z peut être tout composé comprenant l'élément Z et pouvant libérer cet élément en solution aqueuse sous forme réactive. Dans le cas préféré où Z est l'aluminium, la source d'alumine est de préférence de l'aluminate de sodium, ou un sel d'aluminium, par exemple du chlorure, du nitrate, de l'hydroxyde ou du sulfate, un alkoxyde d'aluminium ou de l'alumine proprement dite, de préférence sous forme hydratée ou hydratable, comme par exemple de l'alumine colloïdale, de la pseudoboehmite, de l'alumine gamma ou du trihydrate alpha ou bêta. On peut également utiliser des mélanges des sources citées ci-dessus.

Certaines ou l'ensemble des sources d'alumine et de silice peuvent éventuellement être ajoutées sous forme d'aluminosilicate.

La source d'élément Y pourra être par exemple un oxyde de germanium  $GeO_2$ .

Selon un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, on fait réagir un mélange aqueux comportant de la silice, de l'alumine, un oxyde de germanium, de l'acide fluorhydrique et de l'hydroxyde de (6R,10S)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane.

Le procédé selon l'invention consiste à préparer un mélange réactionnel aqueux appelé gel et renfermant au moins une source d'au moins un oxyde  $XO_2$ , éventuellement au moins une source de l'oxyde  $YO_2$ , éventuellement au moins une source d'au moins un oxyde  $Z_2O_3$ , éventuellement au moins une source d'un oxyde  $M_{2/n}O$  et au moins un cation organique azoté R, ou au moins un précurseur du cation organique azoté ou au moins un produit de décomposition du cation organique azoté. Les quantités desdits réactifs sont ajustées de manière à conférer à ce gel une composition permettant sa cristallisation en solide cristallisé IM-9 de formule  $XO_2 : m YO_2 : p Z_2O_3 : q R_{2/n}O : s F$ , où m, p, q, n et s répondent aux critères définis plus haut. Puis le gel est soumis à un traitement hydrothermal jusqu'à ce que le solide cristallisé IM-9 se forme. Le gel est avantageusement mis sous conditions hydrothermales sous une pression de réaction autogène, éventuellement en ajoutant du gaz, par exemple de l'azote, à une température comprise entre 120°C et 200°C, de préférence entre 140°C et 180°C, et de manière encore préférentielle à une température qui ne dépasse pas 175°C jusqu'à la formation des cristaux de solide IM-9 selon l'invention. La durée nécessaire pour obtenir la cristallisation varie généralement entre 1 heure et plusieurs mois en fonction de la composition des réactifs dans le gel, de l'agitation et de la température de réaction. La mise en réaction s'effectue généralement sous agitation ou en absence d'agitation, de préférence en présence d'agitation.

Il peut être avantageux d'ajouter des germes au mélange réactionnel afin de réduire le temps nécessaire à la formation des noyaux et/ou la durée totale de cristallisation. Il peut également être avantageux d'utiliser des germes afin de favoriser la formation du solide cristallisé IM-9 au détriment d'impuretés. De tels germes comprennent des solides cristallisés, notamment des cristaux de solide IM-9. Les germes cristallins sont généralement ajoutés dans une proportion comprise entre 0,01 et 10 % du poids de l'oxyde  $XO_2$ , de préférence de la silice, utilisé dans le mélange réactionnel.

A la fin de la réaction, la phase solide est filtrée et lavée ; elle est ensuite prête pour des étapes ultérieures telles que le séchage, la déshydratation et la calcination et/ou l'échange d'ions.

Si le produit de la réaction contient des ions de métaux alcalins, ceux-ci doivent être éliminés au moins en partie en vue de la préparation de la forme hydrogène du solide cristallisé IM-9 selon l'invention, au moyen d'au moins un échange d'ions avec un acide, notamment un acide minéral tel que l'acide chlorhydrique et/ou à l'aide du composé d'ammonium obtenu par échange d'ions avec une solution d'un sel d'ammonium tel que du chlorure d'ammonium. L'échange d'ions peut être effectué au moyen d'une mise en suspension épaisse, à une ou plusieurs reprise(s), dans la solution d'échange d'ions. Le solide cristallisé est généralement calciné avant l'échange d'ions afin d'éliminer toute substance organique absorbée dans la mesure où l'échange d'ions s'en trouve facilité. Toutes les conditions opératoires d'élimination du structurant organique et/ou d'échanges ioniques sont connues de l'homme du métier.

D'une manière générale, on peut remplacer le(s) cation(s) du solide cristallisé IM-9 par tout cation ou tous cations de métaux, notamment ceux des groupes IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB (y compris les terres rares) et VIII (y compris les métaux nobles) de la classification périodique des éléments, et par l'étain, le plomb et le bismuth. L'échange s'effectue normalement avec une solution contenant un sel du cation approprié, de la manière connue de l'homme du métier.

La présente invention concerne l'utilisation du solide cristallisé IM-9 selon l'invention comme adsorbant pour le contrôle de la pollution ou comme tamis moléculaire pour la séparation. Il est également avantageusement utilisé comme solide acide pour catalyser des réactions, par exemple celles intervenant dans les domaines du raffinage et de la pétrochimie.

La présente invention a donc également pour objet un adsorbant comprenant le solide cristallisé IM-9 selon l'invention. Lorsqu'il est utilisé comme adsorbant, le solide cristallisé IM-9 selon l'invention est généralement dispersé dans une phase matricielle inorganique qui contient des canaux et des cavités qui permettent l'accès du fluide à séparer au solide cristallisé. Ces matrices sont préférentiellement des oxydes minéraux, par exemple des silices, des alumines, des silice-alumines ou des argiles. La matrice représente de manière générale entre 2 et 25% en masse de l'adsorbant ainsi formé.

La présente invention a également pour objet un catalyseur comprenant le solide cristallisé IM-9 selon l'invention. Lorsqu'il est utilisé comme catalyseur, le solide cristallisé IM-9 selon l'invention, peut être associé à une matrice inorganique qui peut être inerte ou catalytiquement active et à une phase métallique. La matrice inorganique peut être présente simplement

comme liant pour maintenir ensemble les petites particules du solide cristallisé IM-9 sous les différentes formes connues des catalyseurs (extrudés, pastilles, billes, poudres), ou bien peut être ajoutée comme diluant pour imposer le degré de conversion dans un procédé qui sinon progresserait à une allure trop rapide, conduisant à un encrassement du catalyseur en

5 conséquence d'une formation importante de coke. Des matrices inorganiques typiques sont notamment des matières de support pour les catalyseurs comme les différentes formes de silice, d'alumine, les silice-alumine, la magnésie, la zircone, les oxydes de titane, de bore, les phosphates d'aluminium, de titane, de zirconium, les argiles telles que le kaolin, la bentonite, la montmorillonite, la sépiolite, l'attapulgit, la terre à foulon, les matières poreuses

10 synthétiques comme  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-ThO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-BeO}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  ou toute combinaison de ces composés. La matrice inorganique peut être un mélange de différents composés, en particulier d'une phase inerte et d'une phase active.

Le solide cristallisé IM-9 de l'invention peut aussi être associé à au moins une autre zéolithe et jouer le rôle de phase active principale ou d'additif.

15 La phase métallique peut être introduite intégralement sur le solide IM-9. Elle peut être également introduite intégralement sur la matrice inorganique ou encore sur l'ensemble matrice inorganique-solide cristallisé IM-9 par échange d'ions ou imprégnation avec des cations ou oxydes choisis parmi les éléments suivants : Cu, Ag, Ga, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, B, Al, Sn, Pb, V, P, Sb, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir et tout autre

20 élément de la classification périodique des éléments.

Les compositions catalytiques comportant le solide IM-9 selon l'invention conviennent de façon générale à la mise en œuvre des principaux procédés de transformation d'hydrocarbures et des réactions de synthèse de composés organiques.

25 Les compositions catalytiques comportant le solide IM-9 de l'invention trouvent avantageusement leur application dans les réactions d'isomérisation, de transalkylation et de dismutation, d'alkylation et de désalkylation, d'hydratation et de déshydratation, d'oligomérisation et de polymérisation, de cyclisation, d'aromatisation, de craquage et

30 d'hydrocraquage, de reformage, d'hydrogénation et de déshydrogénation, d'oxydation, d'halogénéation, de synthèses d'amines, d'hydrodésulfuration et d'hydrodénitrification,



d'élimination catalytique des oxydes d'azote, lesdites réactions impliquant des charges comprenant des hydrocarbures aliphatiques saturés et insaturés, des hydrocarbures aromatiques, des composés organiques oxygénés et des composés organiques contenant de l'azote et/ou du soufre, ainsi que des composés organiques contenant d'autres groupes fonctionnels.

L'invention est illustrée au moyen des exemples suivants.

**Exemple 1** : préparation d'un solide cristallisé IM-9 selon l'invention

On verse dans un bécher en polypropylène 15,41g de solution aqueuse à 20% d'hydroxyde de (6R,10S)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane (ROH) et 1,75g d'oxyde de germanium amorphe (Aldrich). Après la dissolution sous agitation de l'oxyde, 3,47g de tétraéthoxysilane (Aldrich) sont ajoutés. On évapore à température ambiante et sous agitation l'éthanol et l'excès d'eau jusqu'à ce que l'on atteigne une masse de 17,33g. On ajoute alors 0,83g d'acide fluorhydrique à 40% en masse dans l'eau (Fluka) et on agite jusqu'à formation d'une pâte homogène. Le gel est ensuite transféré dans une chemise en téflon puis la chemise est placée dans un autoclave de 20 millilitres.

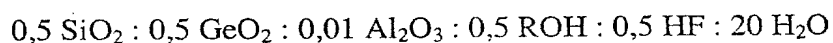
La composition molaire du gel est  $0,5 \text{ SiO}_2 : 0,5 \text{ GeO}_2 : 0,5 \text{ ROH} : 0,5 \text{ HF} : 20 \text{ H}_2\text{O}$ .

L'autoclave est chauffé pendant 4 jours à  $170^\circ\text{C}$  dans une étuve. Pendant la synthèse l'autoclave est continuellement agité, l'axe longitudinal de l'autoclave tournant avec une vitesse d'environ 15 tours/minute dans un plan perpendiculaire à l'axe de rotation. Le pH de synthèse est proche de 8. Après filtration, le produit est lavé à l'eau distillée et séché à  $70^\circ\text{C}$ . Le produit solide séché a été analysé par diffraction X de poudres et identifié comme étant constitué de solide IM-9. Le diffractogramme effectué sur l'échantillon brut de synthèse est donné dans la figure 1. L'analyse chimique du produit par fluorescence X a été effectuée et donne le rapport  $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2 = 1,46$ .

**Exemple 2** : préparation d'un solide cristallisé IM-9 selon l'invention

On verse dans un bécher en polypropylène 15,41g de solution aqueuse à 20% d'hydroxyde de (6R,10S)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane (ROH) et 1,75g d'oxyde de germanium amorphe (Aldrich). On ajoute 0,0520g d'hydroxyde d'aluminium (Aldrich) (à 64,5-67% en masse d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Après la dissolution sous agitation des oxydes, 3,47 g de tétraéthoxysilane (Aldrich) sont ajoutés. On évapore à température ambiante et sous agitation l'éthanol et l'excès d'eau jusqu'à ce que l'on atteigne une masse de 17,36 g. On ajoute alors 0,83 g d'acide fluorhydrique à 40% en masse dans l'eau (Fluka) et on agite jusqu'à formation d'une pâte homogène. Le gel est ensuite transféré dans une chemise en téflon puis la chemise est placée dans un autoclave de 20 millilitres.

10 La composition molaire du gel est :



L'autoclave est chauffé pendant 6 jours à 170°C dans une étuve. Pendant la synthèse l'autoclave est continuellement agité, l'axe longitudinal de l'autoclave tournant avec une vitesse d'environ 15 tours/minute dans un plan perpendiculaire à l'axe de rotation. Le pH de  
15 synthèse est proche de 8. Après filtration, le produit est lavé à l'eau distillée et séché à 70°C. Le produit solide séché a été analysé par diffraction X de poudres et identifié comme étant constitué de solide IM-9. Le diffractogramme effectué sur l'échantillon brut de synthèse est donné dans la figure 1.

20 **Exemple 3 :** préparation d'un catalyseur contenant le solide cristallisé zéolithique IM-9

La zéolithe utilisée est la zéolithe brute de synthèse de l'exemple 2, de rapport (Si+Ge)/Al global voisin de 90 et comprenant le structurant organique (6R,10S)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane.

25 Cette zéolithe subit tout d'abord une calcination à 550°C, durant 6 h, sous flux d'air. Le solide obtenu est alors mis sous forme d'extrudés par malaxage avec de la boehmite (Pural SB3, Sasol) dans un malaxeur à bras en Z et extrusion de la pâte obtenue avec une extrudeuse piston. Les extrudés sont alors séchés à 120°C pendant 12 h sous air et calcinés à 550°C pendant 2 h sous flux d'air dans un four à moufle. Du platine est déposé sur l'alumine de ce  
30 support par échange anionique avec de l'acide hexachloroplatinique en présence d'un agent

compétiteur (acide chlorydrique). Le support échangé est ensuite séché à 120°C pendant 12 h sous air et calciné à 550°C sous débit d'air sec pendant 1 h.

Le catalyseur ainsi préparé est composé de 50 % du solide zéolithique IM-9 ayant un rapport (Si+Ge)/Al de 90 et de 49,8 % d'alumine et de 0,14 % platine.

5

**Exemple 4** : préparation d'un adsorbant contenant le solide cristallisé zéolithique IM-9

La zéolithe utilisée est la zéolithe brute de synthèse de l'exemple 1 (purement silicique) et comprenant le structurant organique (6R,10S)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane.

10 Cette zéolithe subit tout d'abord une calcination à 550°C, durant 6 h, sous flux d'air. Le solide obtenu est alors mis sous forme d'extrudés par malaxage avec de la boehmite (Pural SB3, Sasol) dans un malaxeur à bras en Z et extrusion de la pâte obtenue avec une extrudeuse piston. Les extrudés sont alors séchés à 120°C pendant 12 h sous air et calcinés à 550°C  
15 pendant 2 h sous flux d'air dans un four à moufle.

L'adsorbant ainsi préparé est composé de 80 % du solide zéolithique IM-9 purement silicique et de 20 % d'alumine.

### REVENDECATIONS

1. Solide cristallisé IM-9 présentant un diagramme de diffraction de rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau ci-dessous :

$d_{hkl}$ (Å)	I/I <sub>0</sub>	2 $\theta$ (degré)
13,74	mf	6,425
12,74	FF	6,933
11,42	ff	7,735
9,36	f	9,442
8,30	m	10,653
6,94	ff	12,745
6,23	ff	14,204
6,06	ff	10,605
5,79	ff	15,291
5,47	ff	16,192
5,11	ff	17,337
4,76	mf	18,627
4,56	ff	19,452
4,52	ff	19,625
4,32	ff	20,541
4,25	f	20,887
4,17	ff	21,291
4,06	f	21,876
3,97	mf	22,377
3,79	f	23,449
3,65	f	24,365
3,57	f	24,917
3,44	f	25,874
3,39	ff	26,262
3,30	ff	26,995
3,19	ff	27,946
3,12	f	28,589
3,07	ff	29,067
2,98	ff	29,956
2,91	ff	30,698
2,84	ff	31,473
2,76	ff	32,413
2,55	ff	35,160
2,49	ff	36,040
2,44	ff	36,798
2,40	ff	37,441
2,38	ff	37,763
2,35	ff	38,266
2,13	ff	42,404

où FF = très fort ; F = fort ; m = moyen ; mf = moyen faible ; f = faible ; ff = très faible.

## REVENDEICATIONS

1. Solide cristallisé zéolithique IM-9 présentant un diagramme de diffraction de rayons

X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau ci-dessous :

$d_{hkl}$ (Å)	I/I <sub>0</sub>	2 $\theta$ (degré)
13,74	mf	6,425
12,74	FF	6,933
11,42	ff	7,735
9,36	f	9,442
8,30	m	10,653
6,94	ff	12,745
6,23	ff	14,204
6,06	ff	10,605
5,79	ff	15,291
5,47	ff	16,192
5,11	ff	17,337
4,76	mf	18,627
4,56	ff	19,452
4,52	ff	19,625
4,32	ff	20,541
4,25	f	20,887
4,17	ff	21,291
4,06	f	21,876
3,97	mf	22,377
3,79	f	23,449
3,65	f	24,365
3,57	f	24,917
3,44	f	25,874
3,39	ff	26,262
3,30	ff	26,995
3,19	ff	27,946
3,12	f	28,589
3,07	ff	29,067
2,98	ff	29,956
2,91	ff	30,698
2,84	ff	31,473
2,76	ff	32,413
2,55	ff	35,160
2,49	ff	36,040
2,44	ff	36,798
2,40	ff	37,441
2,38	ff	37,763
2,35	ff	38,266
2,13	ff	42,404

5 où FF = très fort ; F = fort ; m = moyen ; mf = moyen faible ; f = faible ; ff = très faible,

2. Solide cristallisé IM-9 selon la revendication 1 présentant une composition chimique exprimée sur une base anhydre, en termes de mole d'oxydes, définie par la formule générale suivante :  $XO_2 : m YO_2 : p Z_2O_3 : q R_{2/n}O : s F$  (I) dans laquelle R représente un ou plusieurs cation(s) de valence n, X représente un ou plusieurs élément(s) tétravalent(s) différent(s) du germanium, Y représente le germanium, Z représente au moins un élément trivalent, F est le fluor, m, p, q, s représentant respectivement le nombre de mole de  $YO_2$ ,  $Z_2O_3$ ,  $R_{2/n}O$  et F.

3. Solide cristallisé IM-9 selon la revendication 2 dans lequel X est le silicium.

4. Solide cristallisé IM-9 selon la revendication 2 ou 3 dans lequel Z est l'aluminium.

5. Solide cristallisé IM-9 selon l'une des revendications 2 à 4 dans lequel m est compris entre 0,1 et 0,9, p est compris entre 0 et 0,5, q et s sont compris entre 0,01 et 0,7, le rapport  $\{(1+m)/p\}$  est supérieur ou égal à 5.

6. Procédé de préparation d'un solide cristallisé IM-9 selon l'une des revendications 1 à 5 consistant à procéder au mélange aqueux d'au moins une source d'au moins un oxyde  $XO_2$ , éventuellement d'au moins une source de l'oxyde  $YO_2$ , éventuellement d'au moins une source d'au moins un oxyde  $Z_2O_3$ , éventuellement d'au moins une source d'un oxyde  $M_{2/w}O$  et d'au moins un cation organique azoté R, ou d'au moins un précurseur du cation organique azoté ou d'au moins un produit de décomposition du cation organique azoté puis à procéder au traitement hydrothermal dudit mélange jusqu'à ce que ledit solide cristallisé IM-9 se forme.

7. Procédé de préparation d'un solide cristallisé IM-9 selon la revendication 6 tel que la composition molaire du mélange réactionnel est telle que :

$(XO_2+YO_2)/Z_2O_3$  : au moins 5,

$M_{2/w}O/(XO_2+YO_2)$  : 0 à 3,

$H_2O/(XO_2+YO_2)$  : 1 à 50,

$R/(XO_2+YO_2)$  : 0,1 à 3,

25  $F/(XO_2+YO_2)$  : 0,1 à 3,

$YO_2/XO_2$  : 0 à 1,

$L_aS/XO_2$  : 0 à 0,5,

8. Procédé de préparation d'un solide cristallisé IM-9 selon la revendication 6 ou 7 tel que R est un sel du (6R,10S)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane.

30 9. Procédé selon l'une des revendications 6 à 8 tel que des germes sont additionnés dans le mélange réactionnel.

et présentant une composition chimique exprimée sur une base anhydre, en termes de mole d'oxydes, définie par la formule générale suivante :  $XO_2 : m YO_2 : p Z_2O_3 : q R_{2/n}O : s F$  (I) dans laquelle R représente un ou plusieurs cation(s) de valence n, X représente un ou plusieurs élément(s) tétravalent(s) différent(s) du germanium, Y représente le germanium, Z représente au moins un élément trivalent, F est le fluor, m, p, q, s représentant respectivement le nombre de mole de  $YO_2$ ,  $Z_2O_3$ ,  $R_{2/n}O$  et F et m est compris entre 0,1 et 0,9, p est compris entre 0 et 0,5, q et s sont compris entre 0,01 et 0,7, le rapport  $\{(1+m)/p\}$  est supérieur ou égal à 5.

2. Solide cristallisé IM-9 selon la revendication 1 dans lequel X est le silicium.

10 3. Solide cristallisé IM-9 selon la revendication 1 ou 2 dans lequel Z est l'aluminium.

4. Procédé de préparation d'un solide cristallisé zéolithique IM-9 selon l'une des revendications 1 à 3 consistant à procéder au mélange aqueux d'au moins une source d'au moins un oxyde  $XO_2$ , éventuellement d'au moins une source de l'oxyde  $YO_2$ , éventuellement d'au moins une source d'au moins un oxyde  $Z_2O_3$ , éventuellement d'au moins une source d'un oxyde  $M_{2/w}O$  et d'au moins un cation organique azoté R, ou d'au moins un précurseur du cation organique azoté ou d'au moins un produit de décomposition du cation organique azoté puis à procéder au traitement hydrothermal dudit mélange jusqu'à ce que ledit solide cristallisé IM-9 se forme.

5. Procédé de préparation d'un solide cristallisé zéolithique IM-9 selon la revendication 20 4 tel que la composition molaire du mélange réactionnel est telle que :

$(XO_2 + YO_2)/Z_2O_3$  : au moins 5,

$M_{2/w}O/(XO_2 + YO_2)$  : 0 à 3,

$H_2O/(XO_2 + YO_2)$  : 1 à 50,

$R/(XO_2 + YO_2)$  : 0,1 à 3,

25  $F/(XO_2 + YO_2)$  : 0,1 à 3,

$YO_2/XO_2$  : 0 à 1,

$L_aS/XO_2$  : 0 à 0,5,

6. Procédé de préparation d'un solide cristallisé zéolithique IM-9 selon la revendication 4 ou 5 tel que R est un sel du (6R,10S)-6,10-diméthyl-5-azoniaspiro[4,5]décane.

30 7. Procédé selon l'une des revendications 4 à 6 tel que des germes sont additionnés dans le mélange réactionnel.

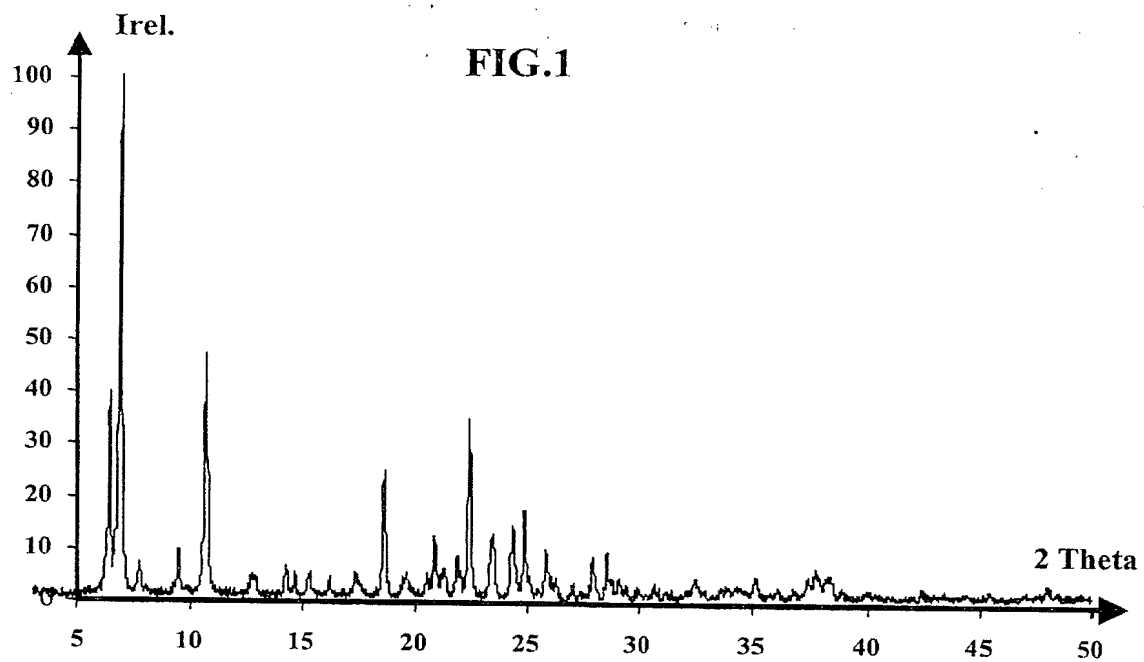
8. Utilisation du solide cristallisé zéolithique IM-9 selon l'une des revendications 1 à 3 ou préparé selon l'une des revendications 4 à 7 comme adsorbant.

10. Adsorbant comprenant le solide cristallisé IM-9 selon l'une des revendications 1 à 5 ou préparé selon l'une des revendications 6 à 9.

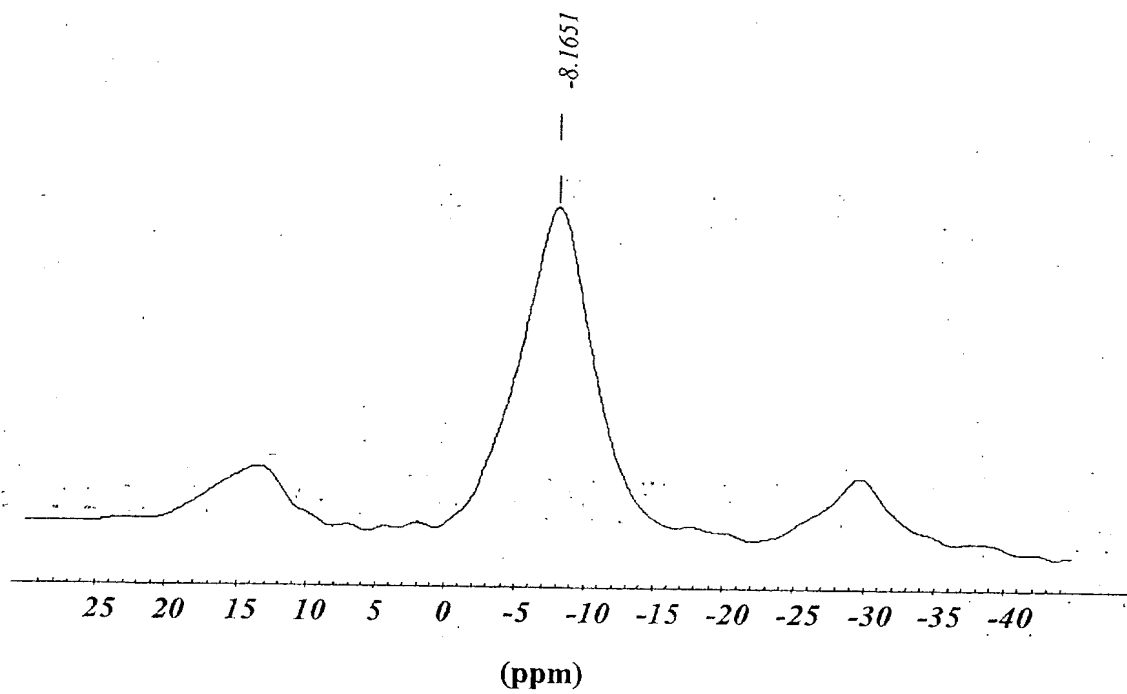
11. Catalyseur comprenant le solide cristallisé IM-9 selon l'une des revendications 1 à 5 ou préparé selon l'une des revendications 6 à 9.



9. Utilisation du solide cristallisé zéolithique IM-9 selon l'une des revendications 1 à 3 ou préparé selon l'une des revendications 4 à 7 comme catalyseur.



**FIG.2**





DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*03

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1.../2...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

09 113 @ W / 270601

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		IB/BD
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0300 431
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) SOLIDE CRISTALLISE IM-9 ET SON PROCEDE DE PREPARATION		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<b>1</b>	<b>Nom</b>	HARBUZARU
	<b>Prénoms</b>	Bogdan-Vasile
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	50 boulevard Stoessel Bâtiment A - Appartement 336
	<b>Code postal et ville</b>	6 8 0 9 3   MULHOUSE
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>		
<b>2</b>	<b>Nom</b>	PAILLAUD
	<b>Prénoms</b>	Jean-Louis
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	56 rue du Docteur Mangeney
	<b>Code postal et ville</b>	6 8 1 0 0   MULHOUSE
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>		
<b>3</b>	<b>Nom</b>	PATARIN
	<b>Prénoms</b>	Joël
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	10 rue des Merles
	<b>Code postal et ville</b>	6 8 7 2 0   FLAXLANDEN
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> <b>(N m et qualité du signataire)</b>		
Le 16 janvier 2003 Alfred ELMALEH Directeur - Propriété Industrielle		

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 2../2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270501

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		IB/BD
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0300131
<b>TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> SOLIDE CRISTALLISE IM-9 ET SON PROCEDE DE PREPARATION		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<b>1</b>	Nom	BATS
	Prénoms	Nicolas
	Adresse	Rue
		Le Panoramic
		Code postal et ville
		619151910 POMEYS
	Société d'appartenance (facultatif)	
<b>2</b>	Nom	ROULEAU
	Prénoms	Loic
	Adresse	Rue
		79 chemin des Pierronnières Bâtiment F
		Code postal et ville
		619131910 CHARLY
	Société d'appartenance (facultatif)	
<b>3</b>	Nom	
	Prénoms	
	Adresse	Rue
		Code postal et ville
	Société d'appartenance (facultatif)	
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> <b>(N m et qualité du signataire)</b>		
Le 16 janvier 2003 Alfred ELMALEH Directeur - Propriété Industrielle		